

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-91758
(P2001-91758A)

(43) 公開日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 2 B 6/00	3 9 1 3 6 6	G 0 2 B 6/00	3 9 1 3 6 6
C 0 8 K 5/07 5/29		C 0 8 K 5/07 5/29	
C 0 8 L 29/10		C 0 8 L 29/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-216692 (P2000-216692)

(22) 出願日 平成12年7月17日 (2000.7.17)

(31) 優先権主張番号 特願平11-207182

(32) 優先日 平成11年7月22日 (1999.7.22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 591061046

小池 康博

神奈川県横浜市青葉区市ヶ尾町534の23

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 小池 康博

神奈川県横浜市青葉区市ヶ尾町534-23

(72) 発明者 杉山 徳英

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 100095599

弁理士 折口 信五

(54) 【発明の名称】 屈折率分布型光伝送体

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性が優れ、かつ光伝送損失が低く、光の伝送距離を長くすることができる屈折率分布型光伝送体を提供する。

【解決手段】 非結晶性重合体 (a) と、非結晶性重合体 (a) との比較において屈折率の差が 0.001 以上であり、分子量が 400 以上の金属キレート化合物 (b) とを含有させ、非結晶性重合体 (a) 中に金属キレート化合物 (b) を特定の方向に沿って濃度勾配を有して分布させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非結晶性重合体(a)と、非結晶性重合体(a)との比較において屈折率の差が0.001以上であり、分子量が400以上の金属キレート化合物(b)とからなり、非結晶性重合体(a)中に金属キレート化合物(b)が特定の方向に沿って濃度勾配を有して分布していることを特徴とする屈折率分布型光伝送体。

【請求項2】 金属キレート化合物(b)が含フッ素化合物を配位子とする金属キレート化合物である請求項1記載の屈折率分布型光伝送体。

【請求項3】 金属キレート化合物(b)における金属が希土類金属である請求項1または2記載の屈折率分布型光伝送体。

【請求項4】 非結晶性重合体(a)が主鎖に環構造を有し、実質的にC-H結合を有しない非結晶性の含フッ素重合体である請求項1～3のいずれかに記載の屈折率分布型光伝送体。

【請求項5】 光伝送体が屈折率分布型光ファイバーである請求項1～4のいずれかに記載の屈折率分布型光伝送体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、従来の光学樹脂用材料では実現が困難であった、高い透明性と耐熱性を合わせ持った屈折率分布型プラスチック光伝送体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、屈折率分布型プラスチック光伝送体としては、WO93-08488に記載の非結晶性重合体を与える単量体と非重合性の異屈折率物質を混合、重合させることにより分布を形成したものが知られている。また、特開平8-5848において、C-H結合を有しない非結晶性の主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体をマトリックス樹脂として、この樹脂に溶解拡散可能で、この樹脂とは屈折率の異なる拡散物質を分布させることにより屈折率分布型プラスチック光伝送体を得ることが記載されている。屈折率分布を形成するために屈折率の異なる拡散物質を溶解分散させると光学樹脂のガラス転移温度(T_g)が低下し耐熱性が低下するという現象がある。特に屈折率があまり高くない拡散物質が分散したプラスチック光伝送体においては、開口数(NA) [$NA = (n^2 - m^2)^{1/2}$ 、 n は屈折率分布型プラスチック光伝送体中の屈折率の最大値、 m は屈折率分布型プラスチック光伝送体中の屈折率の最小値である。]を大きくするために拡散物質の含有量を多くする必要があり、この結果、 T_g が大きく低下し、耐熱性が低下するという問題がある。また、NAを高めようとしてマトリックス樹脂に対する拡散物質の溶解度の限界値付近まで分散させると、ミクロな相分離を

生じ、その結果光散乱が増加するという問題も発生する。

【0003】さらに、これらの屈折率分布型プラスチック光伝送体において異屈折率物質はマトリックスの非結晶性重合体中に分散しているだけで固定されてはならず、高温に曝されると拡散移動し、屈折率分布形状が変化したり、凝集により光散乱の増加が生じる結果、光伝送性能が変化するという問題がある。一方、相溶性のよい高屈折率の化合物をマトリックスの非結晶性重合体中に分散させて光伝送性能を得る方法として、特開昭63-106705はカルボン酸金属塩からなる単量体を重合させることにより屈折率分布を形成する方法を提案しているが、光伝送損失は800 dB/km以上(波長633 nm)であり、光伝送距離50m以上の通信媒体として利用することは不可能である。また、特開平5-88026には光増幅作用を発現する光導波路、あるいは特開平7-5505においては光増幅用の光ファイバーが開示されており、いずれもコア部のマトリックス重合体中に希土類金属錯体を分散したコアクラッドからなる光伝送体となっているが、光増幅を目的としているため希土類金属錯体の含有量は多くても1～2質量%で良く、これらの光の伝送距離は数cm～数m程度である。さらに、Appl. Phys. Lett. Vol. 71 (17), 2412 (1997)においては、 $Eu(TFAA)_3$ (トリスートリフルオロアセトン ユーロピウム錯体)とリン酸トリフェニル(TPP)などの低分子化合物とを組み合わせて屈折率分布型の光増幅ファイバーが公知であるが、希土類金属錯体の含有量は多くても800 ppm程度であり、光の伝送距離は数m程度である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の屈折率分布型プラスチック光伝送体が有する課題を解決し、耐熱性が優れ、かつ光伝送損失が低く、光の伝送距離が長いプラスチック光伝送体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、耐熱性を向上しかつ低光散乱損失のプラスチック光伝送体を得るには、屈折率分布を形成するための拡散物質として相溶性を確保し、かつ従来WO93-08488などにおいて公知であった拡散物質より分子の大きさの大きい化合物を選択することにより、光学樹脂材料の T_g の低下を抑え、かつ拡散物質自身の拡散性を小さくすることが重要であると考え、このような化合物として、有機配位子と金属からなる金属キレート化合物が有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、非結晶性重合体(a)と、非結晶性重合体(a)との比較において屈折率の差が0.001以上であり、分子量が400以上の

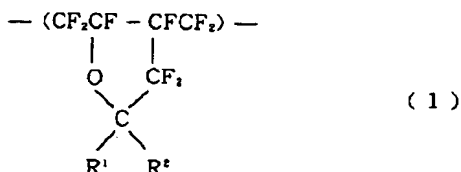
金属キレート化合物 (b) とからなり、非結晶性重合体 (a) 中に金属キレート化合物 (b) が特定の方向に沿って濃度勾配を有して分布していることを特徴とする屈折率分布型光伝送体を提供する。また、本発明は、上記屈折率分布型光伝送体において、金属キレート化合物 (b) が含フッ素化合物を配位子とする金属キレート化合物である屈折率分布型光伝送体を提供する。また、本発明は、上記屈折率分布型光伝送体において、金属キレート化合物における金属が希土類金属である屈折率分布型光伝送体を提供する。また、本発明は、上記屈折率分布型光伝送体において、非結晶性重合体 (a) が主鎖に環構造を有し、実質的にC-H結合を有しない非結晶性の含フッ素重合体である屈折率分布型光伝送体を提供する。さらに、本発明は、上記屈折率分布型光伝送体において、光伝送体が屈折率分布型光ファイバーである屈折率分布型光伝送体を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において非結晶性重合体 (a) は、透明性を有する非結晶性の重合体であれば種々の重合体であることができ、たとえば、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、ポリフルオロアルキルメタクリレート、ポリフルオロアルキルアクリレートの単独重合体もしくは共重合体、ポリカーボネート樹脂、環状ポリオレフィン樹脂などが例示される。特に近赤外光 (850または1300nmなどの波長) において伝送損失が小さいことが要求されるような場合は、特開平8-5848に示されるC-H結合を有しない含フッ素重合体が特に好ましい。C-H結合を有しない含フッ素重合体としては、主鎖に環構造を有する含フッ素重合体为好ましい。その主鎖に環構造を有する含フッ素重合体としては、含フッ素脂肪族環構造、含フッ素イミド環構造、含フッ素トリアジン環構造または含フッ素芳香族環構造を有する含フッ素重合体为好ましく、特に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体为好ましい。その主鎖に脂肪族環構造を有する含フッ素重合体としては、たとえば、下式 (1) ~ (3) から選ばれる繰り返し単位を有するものが挙げられる。

【0008】

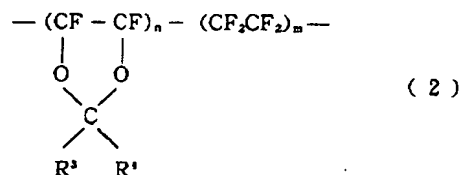
【化1】



(式中、R¹、R² はそれぞれFまたはCF₃である。)

【0009】

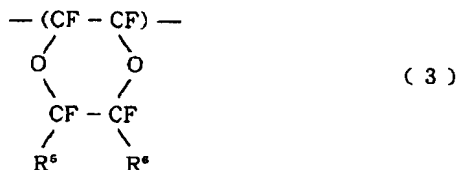
【化2】



(式中、R³、R⁴ はそれぞれFまたはCF₃である。nは1以上の整数、mは0以上の整数である。)

【0010】

【化3】



(式中、R⁵、R⁶ はそれぞれFまたはCF₃である。)

【0011】本発明において、配位子と金属から構成される金属キレート化合物 (b) は、分子量が400以上であり、特に600以上が好ましい。金属キレート化合物 (b) は、配位子である有機化合物を有しているので、マトリックスの非結晶性重合体 (a) との相溶性を有する。非結晶性重合体 (a) に対する金属キレート化合物 (b) の溶解性が低いと、ミクロな相分離や金属キレート化合物 (b) の微結晶などにより生じる光散乱が発生して光伝送損失の増加の原因となるため、溶解性が高いことが好ましい。また、金属キレート化合物 (b) は、配位子が金属原子を立体的に取り囲んで、マトリックスの非結晶性重合体 (a) と金属とが直接接しないような構造のものが好ましい。したがって、金属の周りに2~3個の配位子が取り囲んだ形のものが好ましい。これらは、相溶性が高く光散乱による伝送損失の増加が抑えられ、かつ分子が大きくなることによりマトリックスの非結晶性重合体 (a) 中での拡散速度が抑えられる。

【0012】また、金属キレート化合物 (b) は、400~700nmの可視光に対して吸収極大を有しないものが好ましい。また、金属キレート化合物 (b) は、非結晶性重合体 (a) との比較において屈折率の差が0.001以上であり、好ましくは0.005以上であり、特に好ましくは0.1以上である。また、金属キレート化合物 (b) の屈折率は、非結晶性重合体 (a) の屈折率よりも高いことが好ましい。なお、「(n² - m²)^{1/2}」で表される開口数 (NA) は、0.15以上とすることが好ましく、特に0.20以上とすることが好ましい。金属キレート化合物 (b) は、非重合性のものが好ましい。特に、金属キレート化合物 (b) の存在下に非結晶性重合体 (a) を重合により製造する場合は、非重合性のものにすることが重要である。

【0013】金属キレート化合物 (b) における金属

は、特に制限ないが、その具体例としては、たとえば、希土類元素、遷移金属などが挙げられ、好ましくは希土類元素、特に好ましくはランタノイド元素である。遷移金属としては、Zn、Pt、Pdなどが挙げられ、ランタノイド元素としては、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Erなどが例示される。また、金属キレート化合物(b)における配位子は、特に制限ないが、その具体例としては、たとえば、アセチルアセトナート(acac)、ベンゾイルアセトナート(pbd)、ジベンゾイルメタン(dbm)、1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタンジオン(tfd)、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオン(hfd)などのβ-ジケトン類; 2,2'-ビピペラジン(bpi)、2,4-ペンタンジアミン(ptdn)、ピコリルアミン(pic)、1,8-ナフチリジン(napy)、トリス(2-ピリジルメチル)アミン(tmpa)などのポリアミン類; サリチリデンアミナート(salam)、N,N'-ジサリチリデンエチレンジアミン(salen)、N-サリチリデンシクロヘキシルアミン(salch)などの Schiff ベース 類などが例示される。

【0014】なお、後記表1および表2に略号で記載の配位子は以下の通りである。hepfd: 1,1,1,3,5,5,5-ヘプタフルオロ-2,4-ペンタンジオン。hfdd: 1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-3,3-ジデューテロ-2,4-ペンタンジオン。ttfa: テノイルトリフルオロアセトナート。ofhn: 1,1,1,5,5,6,6,6-オクタフルオロ-2,4-ヘキサジオン。dfhn: 1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-デカフルオロ-2,4-ヘプタンジオン。ofpbd: ペンタフルオロベンゾイルトリフルオロアセトナート。dfdbm: ビス(ペンタフルオロベンゾイル)メタン。pdoa: ペンタデカフルオロオクタン酸。

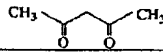
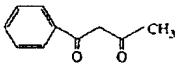
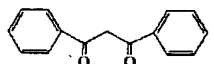
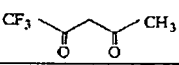
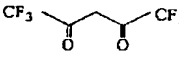
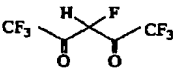
【0015】前記のような含フッ素重合体を非結晶性重合体(a)として用いた場合には、金属キレート化合物(b)としては含フッ素化合物を配位子とする金属キレート化合物が好ましい。具体的には、下記表1および表2におけるNo. 9~37のような含フッ素化合物を配位子とする金属キレート化合物が含フッ素重合体あるいは含フッ素重合体を形成しうる含フッ素単量体への溶解性の点から好ましく、特に表1および表2におけるNo. 33~37が配位子としてより好ましい。これら含フッ素化合物を配位子とする金属キレート化合物の場合、700nm以上の近赤外領域に実質的に光吸収を示さないため、850nmや1300nmの波長を有する光源が使用可能となるだけでなく、含フッ素重合体に対する金属キレート化合物の飽和溶解度が所望の屈折率差(NA)を形成するために必要な金属キレート化合物の濃度より十分に高いため、光散乱による光の伝送損失の

増加を少なくすることが可能となる。

【0016】以下、表1および表2に金属キレート化合物(b)における金属と配位子の具体的な組み合わせを示すがこれらに限定されるものではない。これらのうち、特に芳香環を有するものは高屈折率な化合物として有効である。また、フッ素原子を有するものは屈折率は低下するものの、マトリックスの非結晶性重合体(a)が含フッ素重合体である場合には溶解性が高まり、非結晶性重合体(a)中での金属キレート化合物(b)の分散がより均一となり光散乱の増加を抑制する効果を有する。金属キレート化合物(b)は、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

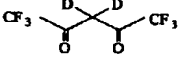

【0017】

【表1】

キレート化合物	金属	配位子
1	Eu	acac
2	Tb	
3	Eu	pbd
4	Tb	
5	Gd	
6	Er	
7	Nd	
8	Eu	dbm
		
9	Eu	tfd
10	Gd	
11	Al	
12	Eu	hfd
13	Tb	
14	Gd	
15	Al	
16	Er	
17	Nd	
18	Gd	
19	Eu	hepfd
20	Tb	
21	Gd	
22	Al	
23	Er	
24	Nd	

【0018】

【表2】

キレート化合物	金属	配位子
25	Eu	hfdd
26	Tb	
27	Gd	
28	Al	
29	Er	
30	Nd	
31	Eu	ttfa
32	Gd	
33	Eu	
34	Eu	dfhn
35	Eu	ofpbd
36	Eu	dfdbm
27	Eu	pdna
38	Eu	saich
39	Eu	salen
40	Eu	dsalch

【0019】本発明において、屈折率分布とは光伝送体の特定の方向に沿って屈折率が連続的に変化する領域を意味し、たとえば屈折率分布型光ファイバーの屈折率分布は、ファイバーの中心から半径方向に沿って屈折率が放物線に近い曲線で低下している。本発明においては、金属キレート化合物（b）が非結晶性重合体（a）よりも高屈折率の物質である場合、金属キレート化合物（b）が光ファイバーなどの光伝送体の中心から周辺方向に沿って濃度が低下する濃度勾配を有して分布している。これにより、光ファイバーなどの光伝送体の中心から周辺方向に沿って屈折率が低下する屈折率分布となる。逆に、金属キレート化合物（b）が非結晶性重合体（a）よりも低屈折率の物質である場合、金属キレート化合物（b）が光ファイバーなどの光伝送体の中心から周辺方向に沿って濃度が増加する濃度勾配を有して分布している。これにより、光ファイバーなどの光伝送体の中心から周辺方向に沿って屈折率が低下する屈折率分布となる。すなわち、光伝送体の屈折率分布を形成するためには、非結晶性重合体（a）中に金属キレート化合物（b）が光伝送体の中心から周辺方向に沿って濃度勾配を有して分布することにより達成できる。

【0020】本発明における金属キレート化合物（b）

の含有量は、上記屈折率分布を形成するように適宜選定すればよいが、最大含量は1～20質量%が好ましく、特に3～10質量%が好ましい。本発明における非結晶性重合体（a）には、金属キレート化合物（b）以外に本発明の目的を害しない範囲で酸化防止剤、成形安定化剤、離型剤など他の添加剤を含有させてもよい。添加剤の含有量は適宜選定すればよいが、例えば、酸化防止剤の含有量は、通常0.001～1質量%にすればよく、好ましくは0.01～0.5質量%である。本発明の光伝送体の好適な製造例としては、以下の2つの方法が挙げられる。

（1）非結晶性重合体（a）を形成する単体中に少なくとも1種類の金属キレート化合物（b）を均一混合し、円筒型重合容器内に充填し、重合容器周辺から重合を進行させ、中心から周辺部に向かって（b）の濃度勾配を形成させる、いわゆる界面ゲル重合により屈折率分布を有するプリフォームを製造する。重合反応終了後、このプリフォームを熱延伸して光伝送体を得る。

【0021】（2）非結晶性重合体（a）を溶融し、非結晶性重合体（a）の中心部に少なくとも1種類の金属キレート化合物（b）を注入し、金属キレート化合物（b）を拡散させながら、または拡散させた後に成形することにより中心から周辺部に向かって屈折率の勾配を形成させる。この場合、回転成形や、押し出し成形により屈折率分布を有するプリフォーム（母材）を成形した後、このプリフォームを熱延伸により光伝送体を得ることが可能であり、また、溶融押し出し紡糸法などの成形方法により屈折率分布を形成しながら直接光伝送体を得ることも可能である。本発明の屈折率分布型光伝送体は、それ自身が光ファイバーなどの光伝送体であってもよく、また光ファイバーのプリフォームなどの光伝送体の母材であってもよい。本発明の屈折率分布型光伝送体が光伝送体の母材の場合は、これを熱延伸などの方法で紡糸して、屈折率分布型光ファイバーなどの光伝送体を製造できる。

【0022】本発明の屈折率分布型光伝送体は、屈折率分布型の光ファイバー、ロッドレンズ、光導波路、光分岐器、光合波器、光分波器、光減衰器、光増幅作用を有する光ファイバー、光増幅作用を有する光導波路、光スイッチ、光アイソレータ、光送信モジュール、光受信モジュール、カプラ、偏向子、光集積回路などの多岐にわたる屈折率分布型光伝送体として有用である。本発明の屈折率分布型光伝送体は、屈折率分布型光ファイバーであることが最も好ましい。本発明の屈折率分布型光伝送体は、紫外光～近赤外光（200nm～2500nm、好ましくは400nm～1600nm）の幅広い光を光源として使用できる。本発明の屈折率分布型光伝送体は、光伝送距離をたとえば約50m以上にすることができ、場合により1km以上も長くすることができる。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの例によって、何ら限定されるものではない。なお、以下の「％」は特に言及しない限り質量％を表す。

(参考例1～6) ガラス管内にメチルメタクリレート(MMA)と0.5％のベンゾイルパーオキシド(BPO)、0.2％のn-ブチルメルカプタン(nBM)および表3に記載された屈折率分布形成用化合物として用いる金属キレート化合物を表3に記載した量充填し、均一に混合した後封管し、70℃のオーブン中で20時

間静置して重合した。得られた重合体の屈折率および T_g を測定した。表3に示すように本発明の金属キレート化合物を用いた場合に T_g が高く耐熱性に優れることがわかる。

【0024】(比較参考例1～5) 参考例2と同様にして表3に記載した金属キレート化合物でない高屈折率低分子化合物を用いて重合した。得られた重合体の屈折率および T_g を測定した。その結果を表3に示す。

【0025】

【表3】

	屈折率分布形成化合物	含有量 (重量％)	屈折率	T_g (℃)
比較参考例1	なし(PMMAのみ)	0	1.491	118
参考例1	Gd(dbm) ₃ , Mw=827	5	1.499	101
参考例2		10	1.507	
参考例3	Eu(dbm) ₃ , Mw=822	5	1.499	
参考例4		10	1.507	
参考例5	Er(pbd) ₃ , Mw=651	10	1.499	
参考例6	Gd(hfd) ₃ , Mw=778	10	1.489	117
比較参考例2	TPP Mw=326	10	1.502	93
比較参考例3	DPS Mw=186	10	1.511	80
比較参考例4	DPSO Mw=202	10	1.507	88
比較参考例5	BEN Mw=212	10	1.505	80

【0026】表3において、略号は以下のものを示す。

TPP：リン酸トリフェニル

DPS：ジフェニルスルフィド

DPSO：ジフェニルスルホキシド

BEN：安息香酸ベンジル

【0027】(実施例1) 水平に保持した内径10mm、長さ30cmのガラス管内にMMAと、0.5％のBPO、0.2％のnBMを充填し、両端を封管した後70℃のオーブン中で3000rpmで回転させながら20時間重合し、外径10mm、内径6mmの均一な厚みのPMMA中空管を作成した。MMA、10％のEr(pbd)₃(キレート化合物6)、重合開始剤としてn-ブチルパーオキシイソブチルカーボネート(PBI)を0.2％、0.5％のnBMを混合した。この混合液を上記のPMMA中空管中に注入し、90℃に温度設定したオイルバス中にこの中空管をセットして重合を行った。20時間後、中空部に注入したモノマー混合液が完全に固化した。その後、110℃のオーブン内で40時間熱処理し、さらに110℃の真空オーブン内で20時間減圧熱処理を行うことによりプリフォームロッドを得た。プリフォームロッドを195℃に保たれた円筒形加熱炉の上部から一定速度でゆっくりと挿入し、下部から直径0.6mm、長さ50mの光ファイバーを紡糸した。この光ファイバーの屈折率分布を干渉顕微鏡を用いて横方向干渉法により測定したところ、図1に示した屈折率分布が観測された。中心部の屈折率からNA=0.16のファイバーであることがわかる。

【0028】(実施例2) 実施例1で作成した中空管に、MMA、10％のEu(dbm)₃(キレート化合物8)、重合開始剤として0.2％のPBI、0.5％のnBMからなる混合液を注入した。90℃に温度設定したオイルバス中にこの中空管をセットして重合を行った。20時間後、中空部に注入したモノマー混合液が完全に固化した。その後、110℃のオーブン内で40時間熱処理し、さらに110℃の真空オーブン内で20時間減圧熱処理を行うことによりプリフォームロッドを得た。このプリフォームロッドの一部を切り出し、示差走査熱分析(DSC)装置を用いて中心部の T_g を測定したところ、110℃であった。また、このプリフォームから実施例1と同様な方法により直径0.6mmの光ファイバーを作成し屈折率分布を測定したところ、図2に示すような中心部分の屈折率が1.506(NA=0.21に相当)であった。白色光源とスペクトラムアナライザーを用いて、この光ファイバーの伝送損失を測定したところ波長650nmにおいて200dB/kmであった。この光ファイバーを85℃で1000時間保持したのち、再び屈折率分布を測定したところ、もとの分布形状を保持していた。さらに、この光ファイバーは、90℃、1000時間の保持後も屈折率分布形状に変化が無いことが確認された。

【0029】(比較例1) 実施例2において、非キレート化合物である10％のベンジルベンゾエート(BEN)をキレート化合物8の代わりに用いて、屈折率分布型の光ファイバーを作成し(NA=0.20、中心部 T_g

$T_g = 80^\circ\text{C}$)、 85°C 、1000時間保持した時の前後の屈折率分布形状を測定した結果、分布形状が変化していた。このように、本発明のキレート化合物を用いた屈折率分布型光ファイバーは従来の非キレート化合物によるものと比べて高い耐熱性を有することがわかる。

【0030】(参考例7) ベルフルオロ(ブテニルビニルエーテル) [PBVE] を環化重合して得られた重合体(化1において R^1 、 R^2 がともにFである重合体)をベルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン) [PBTHF] 中に溶解し、10%の溶液を得た。これに $\text{Eu}(\text{dfhn})_3$ (キレート化合物34) を重合体に対して1、3、5%となるようにそれぞれの混合液を調製し、これらをガラス板上に流延した。オープン中で窒素を流通させながら、温度を徐々に上げてゆきPBTHFを揮発させてフィルム状のサンプルを得た。このフィルムを更に真空オープン中 100°C で1日乾燥させることにより、キレート化合物34が均一に分散した含フッ素重合体組成物のフィルムを得た。このフィルムの屈折率を測定した結果を表4に示す。PBVE重合体単独(比較参考例6)よりも屈折率が高いことが確認され

た。またガラス転移温度の低下が少ないことも確認された。

【0031】(参考例8) 参考例7の $\text{Eu}(\text{dfhn})_3$ のかわりに $\text{Nd}(\text{dfhn})_3$ を用いて同様な方法によりフィルムを作成し、屈折率を測定した結果を表4に示す。PBVE重合体単独よりも屈折率が高く、またガラス転移温度の低下が少ないことが確認された。

【0032】(比較参考例6、7) PBVEを環化重合して得られた重合体のみのフィルムの屈折率を表4に示す(比較参考例6)。また、特開平8-5848に記載のクロロトリフルオロエチレンオリゴマー(数平均分子量800)をキレート化合物の代わりに用いてフィルムを作成し、屈折率を測定した結果を表4に示す(比較参考例7)。クロロトリフルオロエチレンオリゴマーの添加によって屈折率を高めるためには、キレート化合物の場合よりも含有量を多くする必要があることがわかる。また、このために T_g が著しく低下していることがわかる。

【0033】

【表4】

	屈折率分布形成化合物	含有量 (%)	屈折率	$T_g (^\circ\text{C})$
比較参考例6	なし	0	1.340	108
参考例7	$\text{Eu}(\text{dfhn})_3$ $M=1073$	1	1.351	108
		3	1.353	107
		5	1.355	105
参考例8	$\text{Nd}(\text{dfhn})_3$ $M=1065$	1	1.351	108
		3	1.352	108
		5	1.353	106
比較参考例7	クロロトリフルオロエチレンオリゴマー $M=800$	15	1.357	75

【0034】(実施例3) 内径25mmのガラス管にPBVEの重合体のペレットを充填し、 240°C で回転しながら熔融し、続いて冷却することにより内径15mm、長さ20cmの中空管を作成した。 50°C で加熱、200rpmで回転させながらこの中空管の内部に参考例7のPBVE重合体/ $\text{Eu}(\text{dfhn})_3$ /PBTHFの混合物(PBVE重合体に対する $\text{Eu}(\text{dfhn})_3$ の割合は5%)を滴下し、PBTHFを蒸発させながら所定量注入した。高粘度に達したところで回転数を2000rpmに設定し、さらにPBTHFを蒸発除去することにより内径が10mmの中空プリフォームを得た。このプリフォームを 100°C 、3日間真空乾燥した後、実施例1と同様な方法により外径0.4mmの光ファイバーを紡糸した。ただし、紡糸の際に中空部を減圧にして、ファイバーが中空にならないように制御した。この光ファイバーの伝送損失を測定したところ波長850nmにおいて170dB/km、1300nmにおい

て100dB/kmであり近赤外光も良好に伝送可能であることを確かめた。

【0035】(実施例4) 実施例3の $\text{Eu}(\text{dfhn})_3$ の代わりに $\text{Nd}(\text{dfhn})_3$ を用いて光ファイバーを作成した。この光ファイバーの伝送損失を測定したところ波長850nmにおいて200dB/km、1300nmにおいて150dB/kmであり近赤外光も良好に伝送可能であることを確かめた。

【0036】

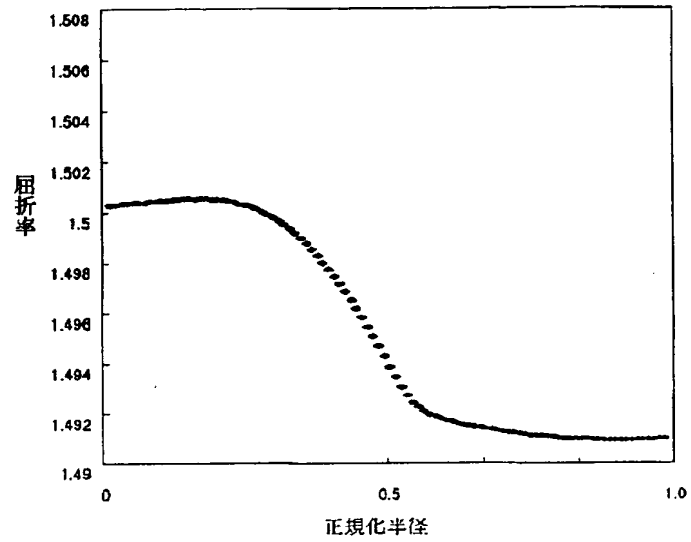
【発明の効果】本発明の光伝送体は、耐熱性が優れ、かつ光伝送損失が低く、光の伝送距離を長くすることができる。

【図面の簡単な説明】

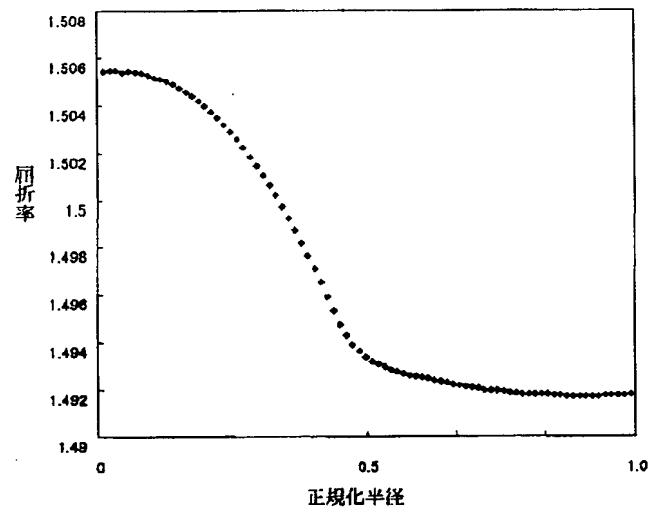
【図1】 本発明の一実施例の光ファイバーにおける屈折率分布を示したものである。

【図2】 本発明の一実施例の光ファイバーにおける屈折率分布を示したものである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 101/12
G 02 B 6/18

識別記号

F I
C 08 L 101/12
G 02 B 6/18

テマコード (参考)